

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007579653

WPI Acc No: 1988-213585/198831

XRAM Acc No: C88-095267

Catalytic liq. or gas phase deuteration of organic cpds. - using opt.

supported metal hydrogenation, hydration or dehydration catalyst

Patent Assignee: HOECHST AG (FARH)

Inventor: WEGENER P

Number of Countries: 007 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3701302	A	19880728	DE 3701302	A	19870117	198831 B
EP 276675	A	19880803	EP 88100282	A	19880112	198831
JP 63198638	A	19880817	JP 886732	A	19880114	198839
CN 8800364	A	19880817				198932

Priority Applications (No Type Date): DE 3701302 A 19870117

Cited Patents: 4.Jnl.Ref; A3...8833; EP 186106; GB 1038830; No-SR.Pub

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 3701302	A		3		
------------	---	--	---	--	--

EP 276675	A	G			
-----------	---	---	--	--	--

Designated States (Regional): BE DE FR GB IT

Abstract (Basic): DE 3701302 A

1.Deuterated organic cpds. (I) are produced by liquid or gas phase hydrogen (H) exchange with seuterium (D) in the presence of a catalyst. The novel features are that exchange is carried out with D2O at 150-350 deg.C in the presence of a (supported) metal catalyst based on a metal capable of catalysing hydrogenation or (de)hydration. 2.

Bicycloheptane-D (IA) and bicycloheptadiene-D (1B) are claimed as new cpds.

Exchange is carried out in the gas phase. A supported catalyst based on Pd, Ni, Cu or Cu-Cr oxide is used.

USE/ADVANTAGE - The process is claimed for deuterating (meth)acrylic acids and their esters, bicycloheptene (bicyclo-2,2,1-hept-2-ene), bicycloheptadiene (bicyclo-2,2,1-hepta-2,5-diene), phenol, styrene and its derivs. and fluorinated alcohols (e.g. hexafluoroisopropanol). Deuterated (meth)acrylic acids and their esters with (per)fluoro-alcohol are important as monomers for amorphous polymers for making transparent

BEST AVAILABLE COPY

materials, esp. optical fibres. The exchange process is more rapid than usual (dwell time 5-120, pref. 10-20 s cf. 16-62 h) and hence more economical, employs very cheap catalysts and can give a deg. of deuteration of over 90. It uses D₂O, which is a cheap source of D, is simple, avoids the need to add polymerisation inhibitors and uses D effectively, since the D-depleted water can be used with fresh undeuterated organic cpds..

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-198638

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月17日

C 07 B 59/00
B 01 J 23/44
23/74

7457-4H
Z-7918-4G
Z-7918-4G※

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 重水素化した有機化合物の製造方法

⑯ 特 願 昭63-6732

⑰ 出 願 昭63(1988)1月14日

優先権主張 ⑱ 1987年1月17日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3701302.5

㉑ 発 明 者 ベーテル・ウエーゲネ ドイツ連邦共和国、ケーニツヒシュタイン/タウヌス、ア
ル ム・アイヒコプフ、4

㉒ 出 願 人 ヘキスト・アクチエン ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム・マイン(番地
ゲゼルシャフト なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称 重水素化した有機化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 水素を触媒の存在下に液相または気相中で重水素に変えることによって重水素化した有機化合物を製造するに当たって、この変換を 150~350 °C の温度のもとで、水素化または(脱)水和化反応で触媒作用をする能力のある金属を基礎とする金属触媒または金属担持触媒の存在下に D₂O によって実施することを特徴とする、上記方法。

2) 変換を気相中で 200~300 °C で実施する請求項 1 に記載の方法。

3) 変換をパラジウム、ニッケル、銅または銅/クロム-酸化物を基礎とする担持触媒の存在下に実施する請求項 1 に記載の方法。

4) アクリル酸、メタクリル酸、そのエステル、ビシクロヘプテン、ビシクロヘプタジエン、フェノール、スチレンおよびそれらの誘導体並び

に弗素化アルコール類を重水素化する請求項 1 に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、不飽和有機化合物において水素を重水素に重水素酸化物によって接触的に変換する方法並びにこの方法によって製造される特定の化合物に関する。

白金族の元素の接触的作用のもとでメタクリレートまたはメチルメタクリレートにおいて水素を重水素酸化物からの重水素に直接的に変換することができることは公知である(ローロッパ特許第186,106号明細書参照)。この変換は好ましくは50~150 °C の温度のもとで液相中で16~62時間の間に重合抑制剤の添加下に行い、そしてメチルメタクリレートの場合に24倍モル量過剰の重水素酸化物の場合に58%の重水素化度が得られる。

本発明の課題は迅速でありそしてそれ故に経済的である重水素化方法を見出すことである。かかる方法はできるだけ安価な触媒を用いて実

施することができるべきである。

本発明者はこの課題が、重水素化を液相または気相中で 150℃より高い温度のもとで、金属、合金、または担持触媒の存在下に実施した場合に解決できることを見出した。

従って本発明は、水素を触媒の存在下に液相または気相中で重水素に変えることによって重水素化した有機化合物を製造するに当たって、この変換を 150~350℃の温度のもとで、水素化または(脱)水和化反応で触媒作用をする能力のある金属を基礎とする金属触媒または金属担持触媒の存在下に D_2O によって実施することの特徴とする、上記方法に関する。

更に本発明はこの方法によって製造される重水素化合物に関する。

本発明の方法は、重水素化すべき化合物を重水素酸化物と一緒に触媒と接触させるようにして実施する。これは液相または気相、殊に気相中で行う。反応成分は反応容器中に集めるかまたは加熱された管に案内する。その際触媒を

反応バッチ中に分散させてもよいまたは固体状態の相として反応容器または反応管中に配置してもよい。反応温度は 150~350℃で、殊に 200~300℃である。

本発明で用いる触媒は金属触媒、合金触媒または、金属が担体に担持されている担持触媒である。適する金属は、(脱)水和化反応または水素化反応で接触的作用をすることのできる金属、例えばパラジウム、ニッケル、銅または亜クロム酸銅でありそして担体は SiO_2 、カーボンブラック、活性炭および珪酸塩である。合金としては例えば真鍮が適している。

担持触媒は例えば金属塩の溶液に担体を浸漬させ、固体に乾燥しそして担体に担持された金属塩を金属に還元することによって製造できる。水素化の目的のこの種の担持触媒は市販されており、購入することができる。

反応温度での滞留時間は 5~120 秒、殊に 10~20 秒である。

重水素化剤としては、価格的に有利な重水素

源であり且つ容易に入手できる D_2O を用いる。

本発明の方法は簡単に且つ迅速に実施することができる。容易に重合できる化合物、例えばスチレン、アクリル、およびメタクリル酸およびそれらのエステル、または高い反応温度のもとで重合しないまたは——エステルの場合には——加水分解しないビニルアセテートの為に用いることができる。従って重合抑制剤の存在は必要ない。重水素化された化合物が高収率で得られる。

反応条件のもとでの触媒によるいずれの反応の場合にも重水素化すべき化合物および水中の全ての水素原子および重水素原子の合計について、これらの原子がほぼ均一に分散するので、一方においては重水素化された化合物が、もう一方においては重水素の減少した水が得られる。重水素の減少した水と新鮮な未重水素化有機化合物との多数回の繰り返し反応によって重水の含有重水素が消費され得る。

逆に、弱い重水素化度の有機化合物を更に高

い $\%$ 含有量の D_2O にて更に重水素化することもできる。

このようにして、90%以上の重水素を D_2O から有機化合物に移動させることが可能である。

(メタ)アクリル酸、そのエステル並びにビシクロ-2,2,1-ヘプテン-2、ビシクロ-2,2,1-ヘプタジエン-2,5、フェノール、スチレンおよびそれらの誘導体および弗素化アルコール、例えばヘキサフルオロイソプロパノールを用いるのが有利である。

重水素化したアクリル酸およびメタクリル酸並びにそれらと完全にまたは部分的に重水素化されたアルコール類とのエステルは、透明な材料、特に光ファイバーに加工できる非晶質ポリマーの為にモノマーとして非常に重要である。

本発明を以下の実施例によって更に詳細に説明する。

実施例 1~15

全ての実験を以下のように実施した：

電氣的に加熱できる長さ30cmで直径1cmのガ

ラス製管に触媒を25cmの長さに渡って充填し、 D_2O に溶解したまたは懸濁させた物質をこの管に案内し、その後に冷却トラップに集める。

同じ体積の重水素化用化合物および D_2O を例えばメチル-メタクリレート(-MMA)の場合には、5.85倍モル量過剰の D_2O を、ノルボルナジエン(-NBD)の場合には5.67倍モル量過剰にそしてメタクリル酸(-MA)の場合には4.7倍モル量過剰に用いる。滞留時間は全ての実験において20秒である。

MAおよびフェノールはジメチルエーテルで抽出することによって反応溶液から分離する。重水素化度は全ての場合に、相応する未重水素化化合物と比較することによる質量分析によって測定し、C-13含有量について補正する。

表から、特にPd/CおよびNi/SiO₂ が良好な変換速度を示すことが判る。

重水素化度はそれぞれの化合物における重水素に変換される水素原子の百分率である。理論的重水素化度は D_2O のモル比に相応する最大限に可能な重水素含有量を示している。

実施例 番号	原 料	触 媒	温 度 (℃)	収 率 (%)	D_2O / 原料 - モル比	重水素化度	
						測定値	理論値
1	MMA	55XNi/SiO ₂	200	70	5.8	40	59
2	"	12XNi/SiO ₂	250	75		41	
3	"	30XCu/担体	250	75		13	
4	メチルメタ クリレート	12XNi/SiO ₂	250	82	4.7	27	61
5	"	5XPd/C	350	50		58	
6	"	5XPd/アスベ ²⁾	250	88		30	
7	スチレン	12XNi/SiO ₂	250	85	6.3	12	61
8	"	30XCu/担体	250	100		9	
9	フェノール	1XPd/モレ ³⁾	300	100	4.8	39	60
10	ノルボルナ ジエン ¹⁾	12XNi/SiO ₂	250	90	5.6	35	58
11	"	32XCu:30XCr	250	90		18	
12	シアンノルボ ルナジエン	5XPd/C	350	50	6.9	36	60
13	(CF ₃) ₂ CH-OH	"	250	90	5.8	5	85
14	アクリル酸	"	250	80	3.7	37	65
15	"	"	350	70		63	

1) ビシクロ-2,2,1-ヘプタジエン-2,5、2) アスベスト、3) モレキュラシーブ。

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号
// C 07 C	5/00	6692-4H
	13/39	6692-4H
	15/46	6692-4H
	29/00	7457-4H
	31/38	7457-4H
	37/00	7457-4H
	39/04	7457-4H
	57/04	6692-4H
	69/54	Z-6917-4H
	121/48	D-7327-4H

手続補正書

5. 補正の対象

(1) 明細書の全文

昭和63年 3月11日

6. 補正の内容

(1) 明細書全文を別紙の通り補正致します
(発明の名称は変更なし)

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第6732号

2. 発明の名称

「重水素化した有機化合物の製造方法」

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名称 ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト

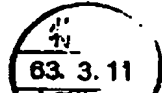
4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門二丁目8番1号

(虎の門電気ビル)

〔電話03(502)1476(代表)〕

氏名 弁理士(4013) 江崎 光 好



明 細 書

1. 発明の名称 重水素化した有機化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1) 水素を触媒の存在下に液相または気相中で重水素に変えることによって重水素化した有機化合物を製造するに当たって、この変換を 150～350 ℃ の温度のもとで、水素化または(脱)水和化反応で触媒作用をする能力のある金属を基礎とする金属触媒または金属担持触媒の存在下に D_2O によって実施することとを特徴とする、上記方法。
- 2) 変換を気相中で 200～300 ℃ で実施する請求項 1 に記載の方法。
- 3) 変換をパラジウム、ニッケル、銅または銅/クロム-酸化物を基礎とする担持触媒の存在下に実施する請求項 1 に記載の方法。
- 4) アクリル酸、メタクリル酸、それらのエステル、ビシクロヘプテン、ビシクロヘプタジエン、フェノール、スチレンおよびそれらの誘導体並

済的である重水素化方法を見出すことである。かかる方法はできるだけ安価な触媒を用いて実施することができるべきである。

本発明者はこの課題が、重水素化を液相または気相中で 150℃ より高い温度のもとで、金属、合金、または担持触媒の存在下に実施した場合に解決できることを見出した。

従って本発明は、水素を触媒の存在下に液相または気相中で重水素に変えることによって重水素化した有機化合物を製造するに当たって、この変換を 150～350 ℃ の温度のもとで、水素化または(脱)水和化反応で触媒作用をする能力のある金属を基礎とする金属触媒または金属担持触媒の存在下に D_2O によって実施することとを特徴とする、上記方法に関する。

更に本発明はこの方法によって製造される重水素化化合物に関する。

本発明の方法は、重水素化するべき化合物を重水素酸化物と一緒に触媒と接触させるようにして実施する。これは液相または気相、殊に気

相中に弗素化アルコール類を重水素化する請求項 1 に記載の方法。

- 5) ビシクロヘプテン-0。
- 6) ビシクロヘプタジエン-0。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、不飽和有機化合物において水素を重水素に重水素酸化物によって接触的に変換する方法並びにこの方法によって製造される特定の化合物に関する。

白金族の元素の接触的作用のもとでメタクリレートまたはメチルメタクリレートにおいて水素を重水素酸化物からの重水素に直接的に変換することができることは公知である(ヨーロッパ特許第186,106号明細書参照)。この変換は好ましくは50～150 ℃ の温度のもとで液相中で16～62時間の間に重合抑制剤の添加下に行い、そしてメチルメタクリレートの場合に24倍モル量過剰の重水素酸化物の場合に58%の重水素化度が得られる。

本発明の課題は迅速でありそしてそれ故に経

相中で行う。反応成分は反応容器中に集めるかまたは加熱された管に案内する。その際触媒を反応バッチ中に分散させてもよいまたは固体状態の相として反応容器または反応管中に配置してもよい。反応温度は 150～350 ℃ で、殊に 200～300 ℃ である。

本発明で用いる触媒は金属触媒、合金触媒または、金属が担体に担持されている担持触媒である。適する金属は、(脱)水和化反応または水素化反応で接触的作用をすることのできる金属、例えばパラジウム、ニッケル、銅または亜クロム酸銅でありそして担体は SiO_2 、カーボンブラック、活性炭および珪酸塩である。合金としては例えば真鍮が適している。

担持触媒は例えば金属塩の溶液に担体を浸漬させ、固体に乾燥しそして担体に担持された金属塩を金属に還元することによって製造できる。水素化の目的のこの種の担持触媒は市販されており、購入することができる。

反応温度での滞留時間は 5～120 秒、殊に 10

～20秒である。

重水素化剤としては、價格的に有利な重水素源であり且つ容易に入手できるD₂Oを用いる。

本発明の方法は簡単に且つ迅速に実施することができる。容易に重合できる化合物、例えばスチレン、アクリル、およびメタクリル酸およびそれらのエステル、または高い反応温度のもとで重合しないしまた——エステルの場合には——加水分解しないビニルアセテートの為を用いることができる。従って重合抑制剤の存在は必要ない。重水素化された化合物が高効率で得られる。

反応条件のもとでの触媒によるいずれの反応の場合にも重水素化すべき化合物および水中の全ての水素原子および重水素原子の合計について、これらの原子がほぼ均一に分散するので、一方においては重水素化された化合物が、もう一方においては重水素の減少した水が得られる。重水素の減少した水と新鮮な未重水素化有機化合物との多数回の繰り返し反応によって重水の

含有重水素が消費され得る。

逆に、弱い重水素化度の有機化合物を更に高い含有量のD₂Oにて更に重水素化することもできる。

このようにして、90%以上の重水素をD₂Oから有機化合物に移動させることが可能である。

(メタ)アクリル酸、そのエステル並びにビスシクロ-2,2,1-ヘプテン-2、ビスシクロ-2,2,1-ヘプタジエン-2,5、フェノール、スチレンおよびそれらの誘導体および弗素化アルコール、例えばヘキサフルオロイソプロパノールを用いるのが有利である。

重水素化したアクリル酸およびメタクリル酸並びにそれらと完全にまたは部分的に重水素化されたアルコール類とのエステルは、透明な材料、特に光ファイバーに加工できる非晶質ポリマーの為のモノマーとして非常に重要である。

本発明を以下の実施例によって更に詳細に説明する。

実施例 1～15

全ての実験を以下のように実施した：

電氣的に加熱できる長さ30cmで直径1cmのガラス製管に触媒を25cmの長さに被って充填し、D₂Oに溶解したまたは懸濁させた物質をこの管に案内し、その後冷却トラップに集める。

同じ体積の重水素化用化合物およびD₂Oを例えばメチル-メタクリレート(-HMA)の場合には、5.85倍モル量過剰のD₂Oを、ノルボルナジエン(-NBD)の場合には5.67倍モル量過剰にそしてメタクリル酸(-MA)の場合には4.7倍モル量過剰に用いる。滞留時間は全ての実験において20秒である。

MAおよびフェノールはジメチルエーテルで抽出することによって反応溶液から分離する。重水素化度は全ての場合に、相応する未重水素化化合物と比較することによる質量分析によって測定し、C-13含有量について補正する。

表から、特にPd/CおよびNi/SiO₂が良好な変換速度を示すことが判る。

重水素化度はそれぞれの化合物における重水

素に変換される水素原子の百分率である。理論的重水素化度はD₂Oのモル比に相応する最大限に可能な重水素含有量を示している。

実施例 番号	原 料	触 媒	温 度 (℃)	収 率 (%)	O ₂ O / 原料 - モル比	重水素化度	
						測定値	理論値
1	MMA	55%Ni/SiO ₂	200	70	5.8	40	59
2	"	12%Ni/SiO ₂	250	75		41	
3	"	30%Cu/担体	250	75		13	
4	メチルメタ クリレート	12%Ni/SiO ₂	250	82	4.7	27	61
5	"	5%Pd/C	350	50		58	
6	"	5%Pd/アスベ ¹⁾	250	88		30	
7	スチレン	12%Ni/SiO ₂	250	85	6.3	12	61
8	"	30%Cu/担体	250	100		9	
9	フェノール	1%Pd/モレ ³⁾	300	100	4.8	39	60
10	ノルボルナ ジエン ¹⁾	12%Ni/SiO ₂	250	90	5.6	35	58
11	"	32%Cu:30%Cr	250	90		18	
12	シアシノルボ ルナジエン	5%Pd/C	350	50	6.9	36	60
13	(CF ₃) ₂ CH-OH	"	250	90	5.8	5	85
14	アクリル酸	"	250	80	3.7	37	65
15	"	"	350	70		63	

1) ビシクロ-2.2.1-ヘプタジエン-2.5、2) アスベスト、3) モレキュラシーブ。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.